

PAT-NO: JP406206787A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06206787 A

TITLE: PRODUCTION OF DIELECTRIC CRYSTAL FILM

PUBN-DATE: July 26, 1994

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

FURUTA, KEIICHI

FUTAI, HIROYUKI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

UBE IND LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP05033890

APPL-DATE: January 12, 1993

INT-CL (IPC): C30B007/10, C30B029/32

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain an orienting dielectric crystal film having the arranged directions of crystal axes without requiring film formation and heat treatment at a high temperature by subjecting the dielectric crystal film to hydrothermal synthesis on a substrate under special conditions.

CONSTITUTION: A substrate containing or coated with one or more constituent elements of a dielectric crystal film is arranged and fixed on a mixed aqueous solution of a part of a raw material compound for hydrothermally synthesizing a composition compound for the crystal film to carry out the surface treatment at 150-190°C for 1-24hr in a state of no turbulent flow at ≤2000 Reynolds number. Thereby, a crystal nucleus is formed on the substrate and then placed in a mixed aqueous solution of another raw material compound for the film composition and subjected to hydrothermal synthesis at 100-140°C for 1-96hr to grow a crystal nucleus. A piezoelectric crystal film is then formed on the substrate and ultrasonically washed with pure water, an aqueous solution of acetic acid and pure water in this order and subsequently dried at 100-120°C to afford the objective oriented crystal film [Pb(ZrTi)O₃] having an X-ray diffraction (%) shown in the figure.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-206787

(43)公開日 平成6年(1994)7月26日

(51)Int.Cl.⁵

C30B 7/10

29/32

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

A 8216-4G

審査請求 未請求 請求項の数1 書面(全4頁)

(21)出願番号 特願平5-33890

(22)出願日 平成5年(1993)1月12日

(71)出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市西本町1丁目12番32号

(72)発明者 古田 圭一

山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部
興産株式会社無機材料研究所内

(72)発明者 二井 裕之

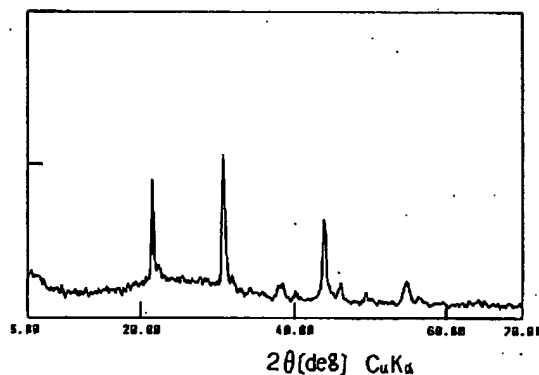
山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部
興産株式会社無機材料研究所内

(54)【発明の名称】 誘電体結晶膜の製造方法

(57)【要約】

【目的】 配向性の誘電体結晶膜を提供する。

【構成】 水熱合成により基板上に誘電体結晶膜を形成する方法において、レイノルズ数が2000以下の条件で基板上に誘電体結晶膜を形成する配向性の誘電体結晶膜の製造方法に関する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 水熱合成により基板上に誘電体結晶膜を形成する方法において、レイノルズ数が2000以下の条件で基板上に誘電体結晶膜を形成することを特徴とする配向性の誘電体結晶膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、水熱合成による配向性の誘電体結晶膜の製造方法に関する。本発明により得られる誘電体結晶膜は、圧電アクチュエータ、圧電センサ、焦電センサ、誘電率の異方性を利用した誘電体素子を作成するための配向性の誘電体結晶膜として使用することができる。また、熱膨張率、機械的強度の異方性を利用した構造材料にも応用することができる。

【0002】

【従来技術及びその問題点】従来、配向性の誘電体結晶膜を得るためには、 MgO や $SrTiO_3$ の単結晶を基板として用い、スパッタ法やMOCVD法により作製するのが一般的である。

【0003】しかしながら、前記方法により配向性の誘電体結晶膜を作製する場合には、基板の種類に限られる、高温での成膜あるいは成膜後の熱処理が必要である、組成の制御が難しい、膜厚を厚くする場合の量産性に乏しい等の問題点がある。

【0004】一方、例えば圧電素子についていえば、無配向の場合すなわち従来の固相法で作製した圧電セラミックスは、結晶軸の方向が揃わないために、大きな電気機械結合係数を有するものが得られない、分極処理によって微小なクラックが発生する、90度分域の存在によって変位にヒステリシスが生じる、クリープやシフトが大きい、あるいは不要モードの振動が生じる等の問題がある。

【0005】そこで水熱合成法による誘電体結晶膜を作製することが試みられているが、未だ配向性の誘電体結晶膜は得られていない。例えば、鶴見等〔電子情報通信学会技術研究報告、92(N0.262)、US92-18,35〕によると、水熱合成法によるPZT薄膜の合成について検討されているが、同文献における図9のXRDパターンや図10のPZT薄膜表面のSEM写真からみると得られた薄膜の配向度は低い。

【0006】

【本発明の目的】本発明は、上記問題点を解決するためになされたものであり、結晶軸方向が揃い、また高温での成膜あるいは熱処理を必要としない配向性の誘電体結晶膜を提供することを目的とする。

【0007】

【問題点を解決するための手段】本発明は、水熱合成により基板上に誘電体結晶膜を形成する方法において、レイノルズ数が2000以下の条件で基板上に誘電体結晶膜を形成することを特徴とする配向性の誘電体結晶膜の

製造方法に関する。

【0008】水熱合成による配向性の誘電体結晶膜は、まず基板上に水熱合成により結晶核を形成し、ついで結晶成長を行うことにより得られる。本発明において、水熱合成による結晶核の形成をレイノルズ数が2000以下、好ましくは1000以下の条件で行い、ついで結晶成長させることにより配向性の誘電体薄膜が得られる。なお、結晶成長させる際の形成条件としては層流下でも乱流下でもよいが、適度に攪拌することにより成膜速度を大きくすることができる。

【0009】本発明で使用される基板は特に限定されないが、結晶核形成時に基板と溶液中の金属イオンとの反応による結晶膜と基板との密着力を大きくするために誘電体結晶膜の構成元素を少なくとも1つ以上含有するような基板が好ましい。また、誘電体結晶膜を構成する元素でコーティングした基板を使用することもできる。

【0010】本発明の製造方法の具体例として、 $Pb(ZrTi)O_3$ 系の結晶膜を製造する場合を一例として詳述する。基板としてTi基板あるいはTiをコーティングしたものを用い、前記基板上に水熱合成によって結晶軸の揃った圧電結晶膜を作製する。この配向性圧電結晶膜の形成は、以下のように行う。

【0011】まず $Pb(NO_3)_2$ 水溶液50mmol/l、 $ZrOCl_2$ 水溶液20mmol/l、 $TiCl_4$ 水溶液10mmol/lおよび KOH 水溶液1mol/l、 $1 \sim 8$ mol/lの混合溶液中に、前記基板を溶液上部に設置固定し、レイノルズ数が2000以下の状態、すなわち乱流にならない状態で、150～190℃の温度で、1～24時間水熱による表面処理を行い、基板面に対して結晶軸の揃った結晶核を形成する。

【0012】次に結晶を成長させるため、 $Pb(NO_3)_2$ 水溶液50mmol/l、 $ZrOCl_2$ 水溶液10mmol/l、 $TiCl_4$ 水溶液10mmol/lおよび KOH 水溶液2mol/l、 $1 \sim 8$ mol/lの混合溶液中に、前記配向性の結晶核が形成された基板を入れて100～140℃、1～96時間水熱処理を行う。これにより弾性体基板上に高配向性の圧電結晶膜が形成される。水熱処理における加熱方法は油浴や電気炉などによる。その後一般的な洗浄を行う。例えば、純水で超音波洗浄を行い、ついで酢酸水溶液中で超音波洗浄を行い、さらに純水で超音波洗浄を行い、100～120℃で12時間程度乾燥させる。

【0013】こうして形成された圧電結晶膜の組成は主として $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ($0 \leq x \leq 1$) となる。得られた圧電結晶膜の結晶状態はX線回折等により確認される。

【0014】本発明で得られる誘電体結晶膜を素子化する場合に使用される電極としては、特に限定されないがコストや量産性を考慮し最適なものを選定される。例え

3

ば、スパッタリング法によるNi、無電解メッキ法によるNi、焼付けタイプのAg等がある。その他、蒸着によるAl、スパッタリング法によるPtあるいはAu等も用いられる。しかし、基板に樹脂を用いる場合には、高温に加熱できないので焼付けタイプのAg電極は好ましくない。

【0015】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例についてさらに詳細に説明する。

【0016】実施例1

Pb(NO₃)₂水溶液16mmol、ZrOCl₂水溶液8mmolおよびKOH水溶液0.3molの混合溶液(溶液合計量87ml、充填率64%)の上部に、Ti基板を設置固定し、格別の攪拌操作なしに180℃で12時間の水熱処理を行い基板面に対して結晶軸の揃ったPb(ZrTi)O₃の結晶核を生成させた。このようにして得られた結晶は図1にX線回折パターンを示すように通常の固相法で調製したセラミックスに比べa軸とc軸方向に配向していた。次に、結晶成長のためPb(NO₃)₂水溶液16mmol、ZrOCl₂水溶液8mmol、TiCl₄水溶液8mmolおよびKOH水溶液0.43molの混合溶液に入れ、130℃、48時間の水熱条件でPb(ZrTi)O₃の膜を形成した。その後、純水中での超音波洗浄3分間×2回、1mol/l酢酸水溶液中で超音波洗浄3分間×2回、およびさらに純水中で超音波洗浄3分間×2回を行い、100℃で12時間乾燥を行った。このようにして得られた結晶膜のX線回折パターンおよびSEM写真をそれぞれ図2および図3に示す。Lotgerling

4

によって与えられた式(例えば、F. K. Lotgerling, J. Inorg. Nucl. Chem, 9, 113(1959)参照)を用いて(001)方向の配向度を求めると0.35であり、通常の固相法で作製したセラミックスに比べc軸方向に配向していた。このようにして得られた配向性の結晶膜上にスパッタリング法で約0.3μmの厚みのNi電極を形成した。

【0017】このようにして得られた圧電素子は、長さ20mmのバイモルフ素子の構成で、分極処理を施すことなく電圧を印加したところ変位し、分極方向が揃っていることが電気的にも確認された。

【0018】

【発明の効果】以上のように本発明によれば水熱合成により配向性の誘電体結晶膜が得られる。本発明により得られる誘電体結晶膜はアクチュエータとして使用した場合には変位のヒステリシス、シフト、クリープが小さく、またセンサとして使用した場合には感度が良く、不要なモードが発生しないなどの効果がある。

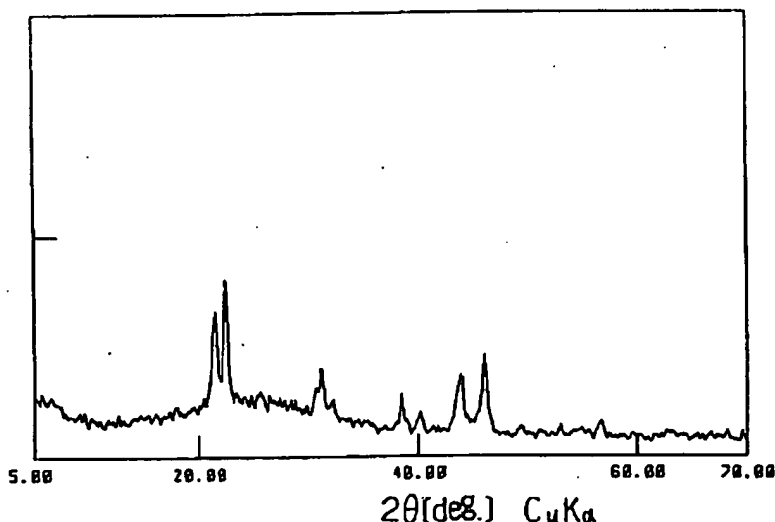
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明により得られる結晶核形成反応後のPb(ZrTi)O₃配向性結晶膜のX線回折パターンを示す図である。

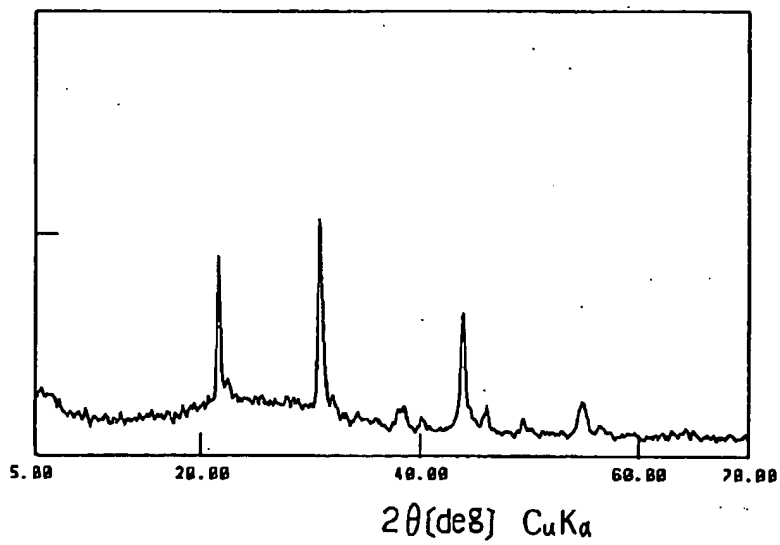
【図2】本発明により得られる結晶成長反応後のPb(ZrTi)O₃配向性結晶膜のX線回折パターンを示す図である。

【図3】本発明により得られる結晶成長反応後のPb(ZrTi)O₃配向性結晶膜における結晶構造を示す図面に代わるSEM写真図である。

【図1】



【図2】



【図3】

